



W 2 1 7 3 - 0 1



IMPROVED METHOD OF REGENERATING DEACTIVATED CATALYST

Patent number: WO9405418
Publication date: 1994-03-17
Inventor: HUANG YAO-JYH ROBERT; FUNG SHUN CHONG;
MCVICKER GARY BRICE; KAO JAR-LIN; WALSH
JOHN FRANCIS; CLEM KENNETH RAY
Applicant: EXXON RESEARCH ENGINEERING CO (US)
Classification:
- international: **B01J29/90; B01J38/44; C10G35/095; B01J29/00;**
B01J38/00; C10G35/00; (IPC1-7): B01J29/38;
B01J38/44; C10G35/095
- european: B01J29/90; B01J38/44; C10G35/095
Application number: WO1993US08407 19930901
Priority number(s): US19920940579 19920904

Also published as:

 EP0671978 (A1)
 EP0671978 (B1)

Cited documents:

 EP0334562
 EP0142352

[Report a data error here](#)**Abstract of WO9405418**

A process for regenerating a deactivated catalyst or redispersing catalytic metals in a fresh catalyst comprising at least one Group VIII catalytic metal and zeolite comprises coke burn, oxyhalogenation, lower pressure, reduced temperature stripping, and low pressure final hydrogen reduction, with controlled hydrogen halide partial pressures in the stripping and reduction stages.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-501019

(43) 公表日 平成8年(1996)2月6日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
B 0 1 J 29/62	M	0821-4D	
29/90	M	0821-4D	
38/44		0821-4D	
C 0 7 C 5/387		9546-4H	
5/41		9546-4H	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平6-507506	(71) 出願人	エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)9月1日		アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)3月6日		07932、フローラム・パーク、パーク・アベニュー 180
(86) 国際出願番号	PCT/US93/08407	(72) 発明者	ハン、ヤオ・ジー・ロバート
(87) 国際公開番号	WO94/05418		アメリカ合衆国、テキサス州 77062、ヒューストン、グレイウッド・グローブ・レーン 14634
(87) 国際公開日	平成6年(1994)3月17日	(74) 代理人	弁理士 山崎 行造 (外1名)
(31) 優先権主張番号	07/940, 579		
(32) 優先日	1992年9月4日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 失活触媒を再生するための改良法

(57) 【要約】

1 種類以上の第VII触媒金属及びゼオライトを含んでなる失活触媒を再生するため或いは新品触媒中の触媒金属を再分散させるための方法は、コーク燃焼工程、オキシハロゲン化工程、低圧・低温ストリッピング工程及び最終的な低圧・水素還元工程を含んでなり、上記ストリッピング段階及び還元段階におけるハロゲン化水素分圧を制御する。

【特許請求の範囲】

1. 第VIII族触媒金属とゼオライトとを含んでなる失活又は低活性改質触媒を再生する方法にして、当該方法が下記工程：

(a)上記の失活又は低活性触媒を、不活性ガスと酸素とを含んでなる気体流に、酸化条件下で上記失活又は低活性触媒からコークを燃焼除去するのに有効な時間接触させて、実質的に脱コークされた触媒を得る工程；

(b)上記の実質的に脱コークされた触媒を、不活性ガスと酸素と水とハロゲン源とを含んでなる気体流に、450℃～550℃の温度からなるオキシハロゲン化条件下で上記金属をハロゲン化して分散させるのに有効な時間接触させて、分散したハロゲン錯化金属を含んでなるハロゲン化触媒を得る工程；

(c)上記ハロゲン化触媒を、不活性ガスと酸素とを含んでなる気体流に、300℃～400℃の温度及び低い全圧からなるハロゲン除去条件下で、上記ハロゲン化触媒から金属に錯化したハロゲンの少なくとも一部を除去するのに有効な時間接触させて、触媒に接触させた後の気体流に含まれるハロゲン化水素の分圧が27.6 Paa(0.004 psia)未満となるようにする工程；及び

(d)工程(c)で得られたハロゲン化触媒を、水素を含んでなる気体流に、低い全圧からなる還元条件下で触媒中のハロゲン錯化金属の少なくとも一部を金属状態まで還元するのに有効な時間接触させて、分散金属とゼオライトとを含んでなる再生触媒を得るとともに、触媒と接触させた後の気体流に含まれるハロゲン化水素の分圧が51.7 Paa(0.0075 psia)未満となるようにする工程、
を含んでなることを特徴とする方法。

2. 請求項1記載の方法において、工程(a)が、400～550℃の温度及び／又は部分真空～2.07 MPaa(300 psia)の圧力及び／又は6.9 kPaa(10 psia)以下の酸素分圧の下で実施されることを特徴とする方法。

3. 請求項1又は請求項2記載の方法において、工程(a)が、上記触媒に接触させた後の気体流に含まれる二酸化炭素の分圧が6.9 Paa(0.01 psia)未満

となるまでの期間実施されることを特徴とする方法。

4. 請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の方法において、工程(a)の気体

流が水及び／又はハロゲン源をさらに含んでいることを特徴とする方法。

5. 請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の方法において、工程(a)が第1段階(a1)と第2段階(a2)で実施され、①段階(a1)が段階(a2)よりも低い温度で実施されること及び／又は②段階(a1)の気体流が段階(a2)の気体流よりも酸素濃度が低いことを特徴とする方法。

6. 請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の方法において、工程(b)が、酸素分圧69 kPaa(10 psia)以下及び／又は水の分圧20.7 kPaa(3 psia)以下及び／又は触媒との接触前のハロゲン源の分圧138 Paa(0.02 psia)以上及び／又は全圧2.07 MPaa(300 psia)以下で実施されることを特徴とする方法。

7. 請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の方法において、工程(b)において、実質的に脱コークされた触媒と接触させた後の気体流に含まれるハロゲン分圧が69 Paa(0.01 psia)以上であることを特徴とする方法。

8. 請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の方法において、工程(c)が、690 kPaa(100 psia)以下、好ましくは部分真空～448 kPaa(65 psia)の全圧の下で実施されることを特徴とする方法。

9. 請求項1乃至請求項8のいずれか1項記載の方法において、工程(c)が、上記ハロゲン化触媒と接触させた後の気体流に含まれるハロゲン化水素の分圧が10.3 Paa(0.0015 psia)未満、好ましくは4.8 Paa(0.0007 psia)未満になるまでの期間実施されることを特徴とする方法。

10. 請求項1乃至請求項9のいずれか1項記載の方法において、工程(c)の気体流が、水をさらに含んでいること及び／又は31 kPaa(4.5 psia)以下の酸素分圧で実施されることを特徴とする方法。

11. 請求項1乃至請求項10のいずれか1項記載の方法において、工程(d)が、300～400℃の温度及び／又は103 Paa(0.015 psia)を超える水素

分圧及び／又は上記気体流中の追加成分としての水の存在下で実施されることを特徴とする方法。

12. 請求項1乃至請求項11のいずれか1項記載の方法において、工程(d)が、448 kPaa(65 psia)以下、好ましくは部分真空～448 kPaa(65 psia)の全

圧の下で実施されることを特徴とする方法。

13. 請求項1乃至請求項12のいずれか1項記載の方法において、工程(a)及び／又は工程(b)において触媒と接触させた後の気体流の少なくとも一部をそれぞれの工程にリサイクルすること、並びに／或いは工程(c)及び／又は工程(d)において触媒と接触させた後の気体流をそれぞれの工程に全くリサイクルしないことを特徴とする方法。

14. 請求項1乃至請求項13のいずれか1項記載の方法において、工程(a)と工程(b)の中間に、上記の実質的に脱コークされた触媒を、不活性ガスと水素とを含んでなる気体流に、還元条件下で触媒の金属成分を金属状態まで還元するのに有効な時間接触させることからなる中間還元工程(a')を実施することを特徴とする方法。

15. 請求項14記載の方法において、工程(a')が、103 Paa(0.015 psia)を超える水素分圧及び／又は300～550℃の温度及び／又は2.07 MPaa(300 psia)以下の全圧及び／又は上記気体流中の追加成分としての水の存在下で実施されることを特徴とする方法。

16. 請求項1乃至請求項15のいずれか1項記載の方法において、工程(a)と工程(b)の中間に、触媒を、不活性ガスと酸素と水とを含んでなる気体流に、触媒を水で飽和して実質的に水で飽和された触媒を生じさせるのに有効な時間と条件の下で接触させることからなる触媒コンディショニング工程(a'')を実施することを特徴とする方法。

17. 請求項16記載の方法において、上記の実質的に水で飽和された触媒の水分含量が工程(a'')の気体流と平衡状態にあることを特徴とする方法。

18. 請求項16又は請求項17記載の方法において、工程(a'')が、300～550℃の温度及び／又は20.7 kPaa(3 psia)以下の水の分圧及び／又は69 kPaa(10 psia)以下の酸素分圧及び／又は2.07 MPaa(300 psia)

以下の全圧の下で実施されることを特徴とする方法。

19. 請求項1乃至請求項18のいずれか1項記載の方法において、工程(b)と工程(c)の中間に、工程(b)のオキシハロゲン化触媒を、不活性ガス及び／又は酸

素及び／又は水及び／又はハロゲン源を含んでなる気体流、好ましくは工程(b)の気体流に、接触させることからなる冷却工程(b')を、触媒の温度を300～400℃まで低下させるのに有効な温度の気体流を用いて実施することを特徴とする方法。

20. 請求項1乃至請求項19のいずれか1項記載の方法において、上記改質触媒が、交換性カチオンとしてのカリウム又はバリウムを任意成分として含んだL型触媒ゼオライト及び／又は白金を含む第VII族触媒金属を含んでなり、並びに／或いは第VII族金属が触媒の0.05～6重量%存在し、当該改質触媒が任意成分としてバインダを含んでなることを特徴とする方法。

21. 請求項1乃至請求項20のいずれか1項記載の方法において、工程(d)で得られた再生触媒が、①失活（コーク沈積）触媒から得られたものであって、本明細書中の実施例1に規定する試験によるヘキサンからベンゼンへのその芳香族化活性が請求項1記載の工程(c)及び工程(d)の作業パラメーターを含まない方法で再生した触媒の活性よりも25%以上大きいこと；或いは②低活性触媒から得られたものであって、本明細書中の実施例1に規定する試験によるヘキサンからベンゼンへのその芳香族化活性が本発明の方法による再生前の低活性触媒の活性よりも、ベンゼンの重量%収率で測定した場合に、1.5重量%以上大きいことを特徴とする方法。

22. 請求項1乃至請求項21のいずれか1項記載の方法で再生された触媒に水素及びナフサを接触させて芳香族炭化水素を生成させることを含んでなる、炭化水素の改質方法。

【発明の詳細な説明】

失活触媒を再生するための改良法

1. 発明の分野

本発明は、失活したゼオライト基体触媒の再生法並びに新品ゼオライト基体触媒の活性増大法に関するものであり、ゼオライト基体触媒として特にゼオライトL触媒のような大孔径ゼオライト触媒を対象とするがそれだけに限定されない。

従来のアルミナ基体改質触媒が酸性・二元機能触媒であるのに対して、ゼオライトLのようなゼオライト基体触媒は非酸性・一元機能触媒であり、軽質ナフサの改質において優れた結果をもたらす。

ゼオライト基体改質触媒は失活し、活性を回復するため周期的に再生する必要がある。

接触改質法 (catalytic reforming) は、ガソリン配合用のナフサ ($C_6 \sim C_{11}$ 炭化水素) のオクタン価を高めるために用いられている主要な石油精製プロセスの一つである。接触改質法は、パラフィン及びナフテンの芳香族への添加を介した芳香族化学物質 (ベンゼン、トルエン、キシレン類) の最大の供給源でもある。

改質の際の主要な化学反応は、シクロヘキサンから芳香族類への脱水素、パラフィン類から芳香族類への環化脱水素、アルキルシクロペンタンから芳香族類への異性化脱水素、*n*-パラフィンから枝分れパラフィンへの異性化、アルキルベンゼンの脱アルキル化、並びにパラフィンから軽質炭化水素への水素化分解 (hydrocracking) である。ただし、軽質炭化水素は価値が低いので、パラフィンから軽質炭化水素への水素化分解は望ましいことではなく、最小限に止めるべきである。

改質は、一般に、供給原料に対して1～10のモル比の水素の存在下で、426～538℃ (800～1000°F) の温度、0.34 MPa～20.7 MPa (50～3000 psi) の圧力、0.5～3.0の重量時間空間速度 (WHSV) で実施される。

改質プロセスのその他の特色は周知であり、この件についてのさらに詳しい内

容は米国特許第4914068号を参照されたい。

商業的改質装置に現在使われている触媒には、白金のような第VII族金属又は白金と第二触媒金属（レニウム、イリジウムなど）がアルミナ基体上に分散した形で含まれている。塩素をアルミナに導入して酸性官能基を追加することが一般的に行われている。アルミナ基体改質触媒はC₁₁パラフィンの芳香族化には適しているが、C₆～C₈パラフィンの芳香族化にはさほど有効ではなく、アルミナ基体改質触媒ではこのような軽質パラフィンが芳香族に変換されることもよりも価値の低い燃料ガスに分解されることのほうが多い。

従前の商業触媒は二元機能触媒、すなわち、触媒中の1触媒金属部位で脱水素反応と環化反応を促進し、かつ②金属部位とは別の強酸性部位で異性化反応を促進する触媒である。望ましくない水素化分解反応も酸性部位で起こる。

この数年の間にナフサのC₆～C₈パラフィン成分の芳香族化に有効な改質触媒が開発された。これらの触媒は、触媒金属担持用の担体としてアルミナではなくゼオライトを用いて製造される。これらは一元機能触媒であり、比較的少数の強酸性部位しか含んでいない。従来の二元機能触媒の場合とは異なり、ゼオライト基体触媒では、脱水素反応と環化反応だけでなく異性化反応も分散金属触媒部位で起こる。これらのゼオライト基体触媒には強酸性部位がほとんど含まれていないので、望ましくない水素化分解反応が抑制される。

改質触媒には大孔径ゼオライト（すなわち、孔径6～15 Åのゼオライト）が適している。本発明の目的に適う大孔径ゼオライトとしては、ゼオライトX、ゼオライトY及びゼオライトLが挙げられるが、ゼオライトLが最も好ましい（特に触媒活性金属が白金の場合）改質触媒用の担体である。

商業的改質プロセスでは、圧力降下を抑制するために、ゼオライト触媒を典型的には0.08～0.65 cmの大きさの凝集粒子（押出成形体やタブレットなど）へと造粒成形するのが好ましい。

触媒は、改質中に触媒にコーク付着物が堆積するとともに触媒中の微細分散触媒金属粒子がもっと大きな粒子に凝集するために徐々に活性を失なう。したがって、改質触媒を周期的に再生してそれらの活性を回復することが慣用的に行われている。ただし、意外なことに、上述のゼオライト基体改質触媒を再生するのは

従来のアルミナ基体触媒を再生するよりも難しいことが判明している。

このような再生法には、一般に、(1) 酸素でコーク付着物を燃焼除去し、(2) 例えばHCl, 酸素, 水などを用いたオキシハロゲン化法で活性な触媒金属を再分散し、(3) ストリッピングガスとして最初に湿性空気・次に乾燥空気を使ったストリッピングで過剰のハロゲンを除去し、(4) 水素のような還元剤で分散触媒金属を還元することが含まれる。

大孔径ゼオライト基体触媒の再生に際して経験される諸問題を解決するために、様々な方法が開発されてきた。

仏国特許第2360540号には、オキシ塩素化処理後の触媒を還元処理に付す前にまず水及び冷却空気による処理に付すことにより、触媒の再生を増進することが教示されている。

米国特許第4925819号には、ゼオライトの細孔又は孔路全体に触媒金属を分散させることによって、失活したL型ゼオライト基体触媒の活性及び選択性を向上させる方法が教示されている。

欧州特許第142352号は、同様に、失活触媒の再生又は新品触媒の活性増大のための方法に関するもので、上述の酸素による後処理工程と水素による還元処理工程の中間に、約450℃以下の温度での湿式窒素ストリッピング工程を実施し得る旨開示されている。

米国特許第4194068号には、塩素化又はオキシ塩素化工程よりも十分に低い温度で還元工程を実施した場合の諸利点、並びに還元前に酸素存在下で触媒を冷却した場合の諸利益が開示されている。

上記の米国特許第4925819号、同第4194068号、欧州特許第142352号及び仏国特許第2360540号にゼオライト触媒及び改質プロセス及び触媒再生法に関して詳しく教示された事項はすべて本発明を実施する際にも適用し得る事項である。

発明の概要

本発明によれば、第VII族触媒金属とゼオライトとを含んでなる失活又は低活

性改質触媒を再生する方法が提供されるが、当該方法は下記工程：

(a) 上記の失活又は低活性触媒を、不活性ガスと酸素とを含んでなる気体流

に、酸化条件下で上記失活又は低活性触媒からコークを燃焼除去するのに有効な時間接触させて、実質的に脱コークされた触媒を得る工程；

(b) 上記の実質的に脱コークされた触媒を、不活性ガスと酸素と水とハロゲン源とを含んでなる気体流に、450℃～550℃の温度からなるオキシハロゲン化条件下で上記金属をハロゲン化して分散させるのに有効な時間接触させて、分散したハロゲン錯化金属を含んでなるハロゲン化触媒を得る工程；

(c) 上記ハロゲン化触媒を、不活性ガスと酸素とを含んでなる気体流に、300℃～400℃の温度及び低い全圧からなるハロゲン除去条件下で、上記ハロゲン化触媒から金属に錯化したハロゲンの少なくとも一部を除去するのに有効な時間接触させて、触媒に接触させた後の気体流に含まれるハロゲン化水素の分圧が27.6 Paa (0.004 psia) 未満となるようにする工程；及び

(d) 工程(c)で得られたハロゲン化触媒を、水素及び任意成分として不活性ガスを含んでなる気体流に、低い全圧からなる還元条件下で触媒中のハロゲン錯化金属の少なくとも一部を金属状態まで還元するのに有効な時間接触させて、分散金属とゼオライトとを含んでなる再生触媒を得るとともに、触媒と接触させた後の気体流に含まれるハロゲン化水素の分圧が51.7 Paa (0.0075 psia) 未満となるようにする工程、
を含んでなる。

本発明は従来技術とは幾つかの点で区別されるとともに従来技術に対して幾つかの利点を有する。例えば、欧州特許第142352号には、本発明の工程(b)及び(c)に相当する2つの工程を同じ温度範囲で実施するという再生方法が教示されている。本発明では、温度を含めたプロセス条件をある所定の範囲内に調節することによって、触媒に何等の実害も与えることなく、商業的に許容される時間内に再生できることが判明した。欧州特許第142352号の実施例1には、オキシハロゲン化工程（本発明の工程(b)に相当）の生成物に対する湿式O₂後処理工程（本発明の工程(c)に相当）を、仏国特許第2360540号にしたがっ

て、(約510℃の代りに)200℃又はそれ以下の温度で実施すると触媒

の性能が落ちる旨教示されている。このように、欧州特許第142352号からは、工程(b)よりも低い温度で工程(c)を実施することは知得できない。

対照的に、米国特許第4914068号には、第VII族金属含有触媒、特にゼオライトLのような大孔径ゼオライト基体に第VII族金属を担持した触媒について、活性化又は再生プロセスの分散工程(本発明の工程(b)に相当)と還元工程(本発明の工程(d)に相当)の中間工程として第VII族金属の分散状態を実質的に保ちながら触媒を冷却するとともに、還元工程の少なくとも初期段階を比較的低温で実施することによって、触媒を大幅に改良できる旨教示されている。

このような冷却工程は本発明の工程(c)に相当するともいえる。米国特許第4914068号には、本発明にも適用し得るような触媒再生の数々の態様について卓越した説明がなされている。ただし、この先行文献には、当業者が本発明における予想外の効果の鍵となる幾つかのパラメーターについて特定もしくは知得できるような事項は記載されていない。かかるパラメーターは、温度の他に、工程(c)のプロセス条件が、①低い全圧、例えば690 kPaa (100 psia)未満、好ましくは448 kPaa (65 psia)以下、例えば部分真空～448 kPaa (65 psia)、最も好ましくはほぼ大気圧に等しい全圧に制御されるとともに、②触媒との接触後の気体流(すなわち、流出ガス)中のハロゲン化水素の分圧が27.6 Paa(0.004 psia)未満、好ましくは20.7 Paa(0.003 psia)又は13.8 Paa(0.002 psia)未満、最も好ましくは10.3 Paa(0.0015 psia)未満、特に4.8 Paa (0.0007 psia)未満となるように制御されることである。

米国特許第4914068号には、本発明の工程(c)に相当する工程からの流出ガス流のHCI濃度を約300 vppm未満、望ましくはさらに一段と低濃度にすべきであり(第13欄)、その後の本発明の工程(d)に相当する還元工程での流出ガス流のHCI濃度を好ましくは75 ppmv未満とする(第14欄)旨教示されている。今回、意外なことに、再生プロセスにおいて鍵となる因子は工程(c)及び(d)完了時のハロゲン化水素濃度ではなく、むしろハロゲン化水素の分圧であ

ることが判明した。米国特許第4914068号の教示はすべて1気圧でのプロセスに関するものであり、かかる圧力では、上記の300 vppmという好適

濃度は30.3 Paa (0.0044 psia) の分圧に相当する。ただし、この従来技術のプロセスをより標準的な改質・再生の圧力範囲である1.03～1.38 MPaa (150～200 psia) で実施すると、上記の300 vppmという好適濃度は310 Paa (0.045 psia) というハロゲン化水素分圧に等しくなる。

本発明の工程(c)では、本発明で要求される極めて低いハロゲン化水素分圧（好ましくは10.3 Paa(0.0015 psia)未満）を与えるような温度条件及び圧力条件が採用される。このようなレベルでのハロゲン化水素の脱着の駆動力（工程(c)の触媒中の金属ハロゲン錯体とハロゲン化水素蒸気との間の平衡によって決まる）は商業的に許容し得る時間内での脱ハロゲン化が可能になる程度のものである。これに代わる方法は標準的な再生圧力で操業することであろうが、そのような条件下では、上記のような低いハロゲン化水素分圧を達成するのに非常に長い時間を要し、そのような長い時間再生条件下におかれると触媒を損なう可能性がある。

工程(c)においてハロゲン化触媒から除去されるハロゲンは、ゼオライトに直接結合したハロゲンと、オキシハロゲン化工程(b)の間にゼオライト全体に分散するようになった金属原子と錯体を形成したハロゲンの少なくとも一部である。このような錯化したハロゲンが除去されると、分散した金属がその場所に固定されると考えられる。さらに、かかるハロゲンの除去は後段の還元処理の間に放出されるハロゲン化水素の量を減少させるので、還元工程の間の再凝集を低減させる働きをもつ。ここで、工程(c)での比較的低い温度は、金属の再凝集を助長しないことから、再生効率に貢献する。

本発明の還元工程(d)も、流出ガス流中のハロゲン化水素分圧が51.7 Paa(0.0075 psia)未満となるように、低い全圧、例えば690 kPaa(100 psia)未満、好ましくは448 kPaa (65 psia) 以下、例えば部分真空～448 kPaa(65 psia)の全圧の下で実施される。このような低い値にすると、金属の還元とともにハロゲン化水素が逃散できるようになり、その結果、再凝集が最小限

に食い止められる。工程(d)は工程(b)よりも低い温度で実施するのが好ましく、さらに好ましくは300～400℃で実施する。ここで用いる水素分圧は好ましくは103 Paa (0.015 psia) を超える。

触媒は造粒触媒であるのが好ましく、さらに好ましくはタブレット状、ペレット状、球状又は押出成形体の形態のものである。触媒には、凝集体への結合を促進するためのバインダ材（好ましくはカオリン、アルミナ、シリカ又はこれらのいずれか2種類以上の混合物が包含される）が含まれていてもよい。本明細書中で用いる「アルミナ系バインダ材」には、アルカリ金属含有アルミナ及びアルカリ土類金属含有アルミナが含まれるが、これらに限定されるものではない。触媒は最も好ましくは一元機能・非酸性のものであり、ゼオライトは大孔径ゼオライト、好ましくはL型ゼオライトである。このL型ゼオライトは好ましくは交換性カチオンを含んでなるが、かかる交換性カチオンとしてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、バリウム又はこれらのいずれか2種類以上の混合物が挙げられる。カリウム及び／又はバリウムが特に好ましい。

第VIII族触媒金属は好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム又はオスミウムのような貴金属であり、最も好ましくは白金である。第VII族触媒金属の存在量は好ましくは0.05重量%～6重量%である。

触媒金属はさらに例えば第VII B族金属（好ましくはレニウム）を含んでいてもよい。

本明細書中で言及する元素の族番号は、ケミカル・ラバー社 (Chemical Rubber Company) から発行されたハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フィジクス (Handbook of Chemistry & Physics) 第48版に掲載された周期表に典拠している。

本発明のプロセスでは、好ましくは、触媒を通過する気体線速度は15.2 cm/sec (0.5 FPS) 以上である。前述の通り、使用する気体の濃度は作業圧力に依存するので、それに応じてその気体成分の分圧、すなわち（気体Aの分圧）＝（Aの濃度）×（全圧）、が所望範囲内に収まるように気体濃度を調節する。工

程(a)及び／又は(b)では、流出ガス（すなわち、触媒の入った容器の出口から吐出される気体流）は、単流（once-through）プロセスで操作するよりも、触媒の入った上記容器にリサイクルするようにしたほうが好ましい。この場合、新鮮な不活性ガスを使って流出ガスの一部をパージして置換するのが好ま

しい。パージの割合は、通常はリサイクルガスの5%～30%、好ましくは10%～20%である。

発明の詳細な説明

以下、本発明の方法の幾つかの好ましい具体的態様について論じるが、ここでは特にハロゲンが塩素であり、かつ触媒が炭化水素改質プロセスに使用したものである場合の反応器中での再生を例にとって説明する。

再生前の反応器パージ（任意工程）

本発明の再生法の最初の工程は、炭化水素を反応器からパージし、次いで炭化水素処理工程から残存した水素を反応器からパージすることである。これは、反応器に水素を流し、かかる水素の流通を炭化水素が水素で置換されるまで続けることによって達成される。しかる後に水素の流通を止めて、不活性ガス（好ましくは窒素）を含んだ気体流を触媒層に通して、水素が不活性ガスで置換されるまで上記気体流を流し続ける。この気体流は不純物（エチレン、CO、イオウ、その他触媒に有害又は悪影響を与えるような物質など）を実質的に含んでいないのが好ましい。後述する諸工程のどの工程間においても、酸素や水素のように後段の工程で反応器に残存したままにしておくと有害又は不都合な反応をこうむる危険性のあるガスを反応器から除去しておくために、同様にして反応器をパージしてもよい。

パージは広範な条件下で行うことができる。好適な圧力は101 kPaa (14.7 psia) ～2.07 MPaa (300 psia)、好ましくは1気圧であり、好適な温度は400℃～500℃である。不活性ガスの流速は、作業圧力及び作業温度において触媒層を通過する気体の線速度が15.2 cm/sec (0.5 FPS) 以上となるものが好ましい。こうすると、触媒層を通過する際の気体流の分布が一様になり、気体／固体間の接触が効率的に起こるようになって、良好なパージ作用が確保

できる。このような条件下で1～5時間パージを行うと、反応器は適切にパージされる。流出ガス（すなわち、触媒の入った容器の出口から吐出される気体流）は、単流プロセスで作業せずに、触媒の入った上記容器にリサイクルすることもできる。この場合、リサイクルガスの5%～30%を新鮮な不活性ガスで置換する。

コーク燃焼（本発明の工程(a)）

触媒を再生するには、炭化水素の処理中に触媒上に堆積したコークを除去しなければならない。触媒にコーク残渣が残留したままにしておくと再生触媒の触媒としての性能が損なわれるからである。コークは酸素で燃焼させることによって除去されるが、酸素という用語にはコークの燃焼速度を高めるオゾンも包含される。コーク燃焼工程時の気体流の酸素分圧は好ましくは69 kPaa(10 psia)以下である。ただし、触媒が過度の高温にさらされないように注意する必要がある。400～500℃の温度を用いるのが好ましい。別の具体的態様では、この気体流中にHClのようなハロゲンを含むさせることができる。コーク燃焼の際にHClを用いると、使用済み触媒から炭質残渣を効率的に除去することができる。このような処置によってコーク燃焼温度が劇的に下がって、局所的高温点の問題、温度暴走の問題及び金属の凝集の問題が最低限に食い止められる。コークの燃焼は、好ましくは、より温和な条件下での第1段コーク燃焼(a1)とその後のより過酷な条件下での第2段コーク燃焼(a2)の二段階で行われる。例えば、工程(a)は、好ましくは、①段階(a1)が段階(a2)よりも低い温度で実施及び／又は2段階(a1)の気体流が段階(a2)の気体流よりも酸素濃度が低い、という第1段階(a1)と第2段階(a2)とに分けて実施され、好ましくは段階(a2)のほうが段階(a1)よりも長時間実施される。このような二段階コーク燃焼法は、炎の先端でゼオライト分解温度を超える危険性が減るという点で有利であることが判明した。コーク燃焼は部分真空～2.07 MPaa (300 psia) 又は1.38 MPaa (200 psia) の圧力で行うのが好ましいが、345 kPaa (50 psia) ～1.38 MPaa (200 psia) の圧力、例えば1.28 MPaa (185 psia) の圧力がさらに好ましい。反応器に供給する気体の流速は、好ましくは、触媒を通過する気体線速度が少なくとも

15. 2 cm/sec (0.5 FPS) に維持されるように設定する。

第1段のコークの燃焼は、反応器に通気する不活性ガスの中に、酸素、オゾン又は空気を注入することによって開始される。入口での気体温度は好ましくは400℃～500℃、さらに好ましくは400℃～480℃、最も好ましくは445℃付近である。反応器入口の気体中の酸素濃度は好ましくは500 vppm～6000 vppm、さらに好ましくは1000 vppm～4000 vppmに調節される。

第1段のコーク燃焼においては低濃度の酸素を使用して、断熱的コーク燃焼条件により、過度の高温になるのを防ぐ。断熱的コーク燃焼条件の下では、炎先端の温度の上昇は全圧とは無関係に酸素濃度のみに依存する。コークの燃焼を断熱条件下で行わない場合（例えば、反応器に対する外部冷却装置が利用できたり、窒素以外の熱容量の高い不活性ガスを使用する場合など）には、第1段コーク燃焼でもっと高濃度の酸素を使用することができる。第1段コーク燃焼時には、気体流は実質的に水を含んでいなくてもよいし、ある程度の量の水、例えば水の分圧にして20.7 kPaa (3 psia) 以下の水を含んでいてもよい。このように、コーク燃焼時の気体流の水の分圧は、好ましくは0～20.7 kPaa (3 psia)、さらに好ましくは0～13.8 kPaa (2 psia)、最も好ましくは0～6.9 kPaa (1 psia) である。これらの条件の下で、触媒の温度は、最も好ましい圧力約1.28 MPaa (185 psia) における触媒の分解温度よりも十分に低い温度に維持される。いつ第1段コーク燃焼が完了したか、すなわち、いつCO₂:O₂のモル比が3:1という閾値を下回ったかを知るために、反応器出口の気体流に含まれるCO₂濃度と酸素濃度を連続的に測定するが、これは典型的には燃焼を開始して約2時間から50時間のうちに起こる。第1段コーク燃焼段階を完了するまでの時間は、触媒に沈積したコークの量、空間速度並びに反応器入口での気体中の酸素濃度に応じて変わる。

次に、第2段コーク燃焼段階(a2)への移行を開始する。供給ガス温度を毎時約25～50℃の速度で第2段コーク燃焼温度まで上昇させるが、この第2段コーク燃焼温度は、1.28 MPaa (185 psia) という最も好ましい圧力では、好ましくは500℃～550℃、さらに好ましくは500℃～520℃、最も好まし

くは510℃付近である。同時に、酸素分圧についても、第2段コーク燃焼の好適レベル、例えば69 kPaa (10 psia) 以下、さらに好ましくは690 Paa (0.1 psia) ~ 55 kPaa (8 psia)、最も好ましくは13.8 kPaa (2 psia) ~ 48.3 kPaa (7 psia) に上げる。第2段コーク燃焼時には、例えば20.7 kPaa (3 psia) 以下、好ましくは13.8 kPaa (2 psia) 以下、最も好ましくは6.9 kPaa (1 psia) 以下の分圧の水が存在してもよい。ただし、気体流は実質的に無水で水の分圧が0であるのが最も好ましい。

第2段コーク燃焼（一段階法を用いる場合は1回のコーク燃焼）は、反応器から流出される出口気体中のCO₂分圧が69 kPaa (0.01 psia) という好適レベルを下回るまで、さらに好ましくは27.6 Paa (0.004 psia) を下回るまで続ける。これは、反応器中の触媒の量にも依存するが、典型的には第2段コーク燃焼に移行して約12時間で起こる。コークの燃焼を不十分なまま終えた場合、すなわち、CO₂分圧が27.6 Paa (0.004 psia) ~ 69 Paa (0.01 psia) 未満を下回る前に終えた場合には、再生触媒の活性が損なわれることが判明している。

コーク燃焼時に、不活性キャリアガスとしての窒素を節約するために、気体流をリサイクル（すなわち、再循環）するのが好ましく、2基以上の反応器を連結して使用する場合には、インラインのリサイクル用気体コンプレッサーを用いて最後尾の反応器から先頭の反応器に再循環してもよい。好ましくは、リサイクルガスの流れの約10%を新鮮なコーク燃焼ガスでパージした後で流れに再循環させる。

オキシ塩素化前の水素還元（任意工程(a')）

コーク燃焼後、オキシ塩素化工程(b)に先立って触媒を水素に曝露しておくこと、再生触媒の活性が高くなる。したがって、好ましい具体的態様では、工程(a)と工程(b)の中間に中間還元工程(a')を実施するが、この工程(a')は、実質的に脱コークされた触媒を、不活性ガスと水素とを含んでなる気体流に、還元条件下で触媒の金属成分を金属状態まで還元するのに有効な時間接触させることからなる。工程(a')は、好ましくは、103 Paa (0.015 psia) を超える水素分圧

及び／又は300～550℃の温度及び／又は2.07 MPaa (300 psia) 以下の全圧及び／又は上記気体流に水を追加した条件の下で実施する。

前述の通り、水素と酸素の可燃性混合物が生じる危険性を避けるために、コーク燃焼後の反応器に残存する酸素を水素導入前にパージしておく必要があり、例えば、酸素の流れを止めて、窒素を約510℃の温度及び101 kPaa (14.7 psia) ～2.07 MPaa (300 psia) の圧力で30分から数時間の間反応器に流し続けて、酸素濃度を安全なレベルまで低下させればよい。適切な気体分布及び気体／固体間の接触が得られるように、窒素の線速度は好ましくは触媒層中

で15.2 cm/sec (0.5 FPS) 以上に維持する。

水素還元は、反応器に送入している窒素の中に水素を供給し始めることによって開始される。水素還元工程(a')は広範な条件下で行うことができる。水素分圧は、好ましくは103 Paa (0.015 psia) 以上、さらに好ましくは103 Paa (0.015 psia) ～101 kPaa (14.7 psia)、最も好ましくは1.03 kPaa (0.015 psia) ～34.5 kPaa (5 psia)、特に2.76 kPaa (0.04 psia) ～6.9 kPaa (1 psia) である。全圧は、例えば101 kPaa (14.7 psia) から2.07 MPaa (300 psia) まで、好ましくは1.38 MPaa (200 psia) 以下、さらに好ましくは44.8 kPaa (65 psia) 以下であり、最も好ましくは1気圧付近である。300℃～550℃の温度で満足し得るが、450℃～530℃が好ましく、480℃～520℃がさらに好ましく、510℃付近が最も好ましい。触媒を通過する気体線速度は、一様な気体分布及び触媒との効率的な気体／固体接触が得られるようにすべきである。軸流断熱式反応器では気体流速は好ましくは15.2 cm/sec (0.5 FPS) 以上である。通常は最大5時間までの還元時間が適しているが、30分～2時間が好ましい。

反応器(a')に水を導入してもよく、例えば、オキシハロゲン化前の還元工程時の入口気体流の水の分圧が最大で6.9 kPaa (1 psia)、13.8 kPaa (2 psia) 又は20.7 kPaa (3 psia) となるようにしてもよいが、気体流が実質的に水を含まないのが最も好ましい。

水素還元工程(a')が完了したら、水素の流れを止め、水素をパージするために

不活性ガスを流し続けて、次の工程で必要とされる酸素が安全に供給できるようにする。パージは広範な条件下で行うことができ、例えば、約1気圧～2.07 MPaa (300 psia) の圧力、300℃～550℃の温度、15.2 cm/sec (0.5 FPS) を超える気体流速で30分から数時間の間不活性ガスを触媒に流せば、水素は十分に除去される。

この水素還元工程(a')においては、気体がりサイクルされるコーク燃焼工程(a)と同じく(ただし、例えば10%というパージ量は除外)、水素をリサイクルすることもできる。この水素還元工程は大気圧下において単流法で実施するのが最も好ましい。

オキシ塩素化前のコンディショニング (任意工程(a''))

オキシ塩素化工程に先立って触媒を水と酸素に曝露しておく、再生触媒の活性が増大する。したがって、好ましい具体的態様では、工程(a)と工程(b)の中間に触媒コンディショニング工程(a'')を実施するが、この工程(a'')は、触媒を、不活性ガスと酸素と水とを含んでなる気体流に、触媒を水で飽和して実質的に水で飽和された触媒が生じるのに有効な時間と条件の下で接触させることからなる。好ましくは、この実質的に飽和された触媒は、工程(a'')の気体流と平衡状態にある水分含量をもつ。工程(a'')は、好ましくは、300～540℃の温度及び/又は20.7 kPaa (3 psia) 以下の水の分圧及び/又は6.9 kPaa (10 psia) 以下の酸素分圧及び/又は2.07 MPaa (300 psia) 以下の全圧の下で実施される。

この処理で、触媒が水で飽和されるとともに触媒中の金属が酸化される。触媒の酸化物担体によって吸着される水の量は気相中の水の分圧に依存する。コーク燃焼工程(a)の後で所望に応じて実施される還元工程(a')の時は、触媒の水分量は適当な状態にはない。これは、還元工程における水の分圧が低すぎるためである。コンディショニング工程(a'')においては、反応器に水を送入して水の分圧を上げ、酸化物担体が所定の水の分圧の下で平衡量の吸着水を獲得できるようにする。オキシ塩素化の前に触媒を好ましくは飽和状態まで湿潤しておく、乾燥触媒をオキシ塩素化条件下で塩素に曝露(かかる曝露は再生触媒の活性を損なう

ことが判明した) しなくてすむ。

オキシ塩素化前の予備コンディショニング工程(a'')は、1気圧から2.07 MPaa (300 psia) まで、好ましくは1.38 MPaa (200 psia) 以下、さらに好ましくは345 kPaa (50 psia) ~ 1.38 MPaa (200 psia)、最も好ましくは約1.28 MPaa (185 psia) の圧力、並びに300℃~540℃の温度で実施し得るが、500℃~530℃の温度が好ましく、510℃付近の温度が最も好ましい。水の分圧は、例えば20.7 kPaa (3.0 psia) 以下であればよいが、好ましくは13.8 kPaa (2 psia) 以下、さらに好ましくは1.38 kPaa (0.2 psia) ~ 13.8 kPaa (2 psia)、最も好ましくは6.9 kPaa (1 psia) 付近である。酸素分圧は、例えば6.9 kPaa (10 psia)

以下とすればよいが、6.9 kPaa (1 psia) ~ 34.5 kPaa (5 psia) が好ましく、6.9 kPaa (1 psia) ~ 13.8 kPaa (2 psia) がさらに好ましい。触媒層に通す気体線速度は、作業圧力及び作業温度において15.2 cm/sec (0.5 FPS) 以上に維持するのが好ましい。不活性ガスと酸素と水とを含んでなる気体流は、反応器出口の流れに含まれる水の分圧が5.24 kPaa (0.76 psia) を超えた後さらに2時間流し続けるのが好ましく、さらに好ましくは約90分以内の範囲で延長して、触媒が水の分圧に等しい水で飽和されるとともに金属が完全に酸化されるようにする。

オキシハロゲン化 (本発明の工程(b))

本再生法のこの段階において触媒金属は通常は凝集した状態にある。ハロゲン化金属 (塩化金属) 分子は移動性に富み、ゼオライト表面上で容易に分散する。工程(b)では、すべて不活性キャリアガス中に混合した酸素と水とハロゲン源 (塩素源) に金属を曝露することによって、金属をハロゲン化 (塩素化) する。工程(b)におけるハロゲン源は塩素源であるのが好ましく、例えばCl₂、HCl、四塩化炭素のような塩素化炭化水素並びにこれらいずれか2種類以上の混合物であるが、HClが最も好ましい。

オキシハロゲン化は、例えば約1気圧~2.07 MPaa (300 psia)、好ましくは1.38 MPaa (200 psia) 以下、さらに好ましくは345 kPaa (50

psia) ~ 1.38 MPaa (200 psia)、最も好ましくはほぼ1.28 MPaa (185 psia) の圧力で実施される。オキシ塩素化温度は、例えば480℃~550℃、好ましくは500℃~530℃、最も好ましくは約510℃である。不活性ガスの流速は、作業圧力及び作業温度の下での反応器中の気体の線速度が15.2 cm/sec (0.5 FPS) を超えるように調節する。HCl は酸素とディーコン (Deacon) 反応によって反応して塩素に転化し、実際には塩素が活性な塩素化剤となるので、HCl が好ましい塩素源である。反応器入口の気体中の水の分圧は、例えば29.7 kPaa (3.0 psia) 以下、好ましくは13.8 kPaa (2 psia) 以下、最も好ましくは1.38 kPaa (0.2 psia) ~ 13.8 kPaa (2 psia) である。酸素分圧は、例えば69 kPaa (10 psia) 以下、好ましくは6.9 kPaa (1 psia) ~ 34.5 kPaa (5 psia)、さらに好ましくは6.9 kPaa (1 psia) ~ 13.8 kPaa

(2 psia) である。反応器入口の気体中のハロゲン源 (HCl) の分圧は、例えば3.45 kPaa (0.5 psia) 以下、好ましくは138 Paa (0.02 psia) ~ 3.45 kPaa (0.5 psia)、さらに好ましくは138 Paa (0.02 psia) ~ 2.07 kPaa (0.3 psia)、最も好ましくは138 Paa (0.02 psia) ~ 1.38 kPaa (0.2 psia) である。

オキシ塩素化工程(b)が完了したことは、反応器流出ガス中に好ましくは69 Paa (0.01 psia) を超える分圧の塩素及びHCl が出現すること (本明細書中においては塩素のブレイクスルーと呼ぶ) が指標となる。HCl を流し始めてから塩素のブレイクスルーが起こるまでの時間は、塩素の供給速度に比例し、かつ反応器中の触媒量に反比例するが、典型的には2~6時間かかる。

塩素ブレイクスルーの後、好ましくはオキシ塩素化をさらに6時間以内、さらに好ましくは2~5時間継続する。

コーク燃焼工程(a)と同様に、不活性キャリアガスの窒素を節約するために、気体流をリサイクル (すなわち、再循環) してもよく、2基以上の反応器を連結して使用する場合には、インラインのリサイクル用気体コンプレッサーを使用して、最後尾の反応器から先頭の反応器に再循環すればよい。好ましくは、リサイ

クルガス流の約10%をパージして、そのパージした量を新鮮なオキシ塩素化ガスで置換してから、流れに再循環させる。

オキシ塩素化後のクールダウン（任意工程(b')）

オキシ塩素化の後工程を、オキシ塩素化温度（450～550℃）よりも低い温度、すなわち、300℃～400℃、好ましくは約345℃で実施すると、再生触媒の活性が高くなる。好ましくは、オキシ塩素化後処理に先立って、触媒をオキシ塩素化温度からもっと低い後処理温度に下げておく。したがって、この具体的態様では、工程(b)と工程(c)の中間に、工程(b)のオキシハロゲン化触媒を、不活性ガス及び／又は酸素及び／又は水及び／又はハロゲン源を含んでなる気体流、好ましくは工程(b)の気体流に接触させることからなる冷却工程(b')を実施するが、この気体流は触媒の温度を300～400℃まで低下させるのに有効な温度にある。早まった還元や触媒金属の凝集が起こらないように、この冷却はオキシ塩素化雰囲気の下で行うのが好ましい。本発明のこの具体的態様

では、クールダウンは、例えば3.45 kPaa (0.5 psia) 以下、好ましくは138 Paa (0.02 psia) ～3.45 kPaa (0.5 psia)、さらに好ましくは138 Paa (0.02 psia) ～2.07 kPaa (0.3 psia)、最も好ましくは138 Paa (0.02 psia) ～1.38 kPaa (0.2 psia) の分圧のHClを含んだオキシ塩素化用フィードガスを流し続けることによって達成される。別法として、この段階ではHClを基本的に含まないガスを温度を下げながら用いることもできる。触媒を上記のような低い温度に冷却するのに要する時間は、プラントの装置特性及び具体的な温度の下げ幅に依存する。クールダウンはオキシ塩素化雰囲気の下で実施した場合、再生触媒の性能を損なわない。

オキシ塩素化後のストリッピング（本発明の工程(c)）

最終的な還元の前に触媒からハロゲン（塩素）を除去しておくことと再生触媒の活性に有益であること、並びに最終的な還元に先立って触媒から塩素をできるだけ多く除去しておけばそれだけ再生触媒の活性が高くなることが判明した。工程(c)についての必須条件と好適条件及びその理由は前述した。工程(c)は、好ましくは、最低限の圧力、すなわち大気圧下（さらに状況によっては、減圧下であって

もよい)の酸素含有不活性ガスの流れに触媒を曝露することによって達成される。ただし、ある状況では448 kPaa (65 psia)程度の圧力、好ましくはほぼ1気圧の圧力を用いることもできる。このストリッピング工程時の温度は300℃～400℃であるが、345℃が好ましい。ストリッピング工程(c)の際の処理ガス中に、例えば20.7 kPaa (3 psia)以下、好ましくは13.8 kPaa (2 psia)以下、さらに好ましくは6.9 Paa (0.01 psia)～6.9 kPaa (1 psia)、最も好ましくは1.38 kPaa (0.2 psia)～4.14 kPaa (0.6 psia)の分圧の水が存在していてもよい。気体流に水が含まれている場合のストリッピングは本明細書中では湿式ストリッピングと呼ぶ。工程(c)の際の酸素分圧は、例えば31 kPaa (4.5 psia)以下、好ましくは20.7 kPaa (3 psia)以下、さらに好ましくは4.83 kPaa (0.7 psia)～20.7 kPaa (3 psia)である。このストリッピング工程時の不活性ガスの流速は、好ましくは、触媒層を通る気体線速度が15.2 cm/sec (0.5 FPS)以上に維持されるように固定する。

このような手法による湿式ストリッピングは、反応器流出ガス中のHC1分圧(すなわち、排気HC1分圧)が27.6 Paa (0.004 psia)未満、好ましくは10.3 Paa (0.0015 psia)未満、さらに好ましくは4.8 Paa (0.0007 psia)未満に下がるまで続けるが、この範囲内の排気HC1分圧は触媒上の塩素濃度が許容範囲内まで下がったことの指標となる。典型的には、排気HC1分圧は、2～12時間の湿式ストリッピング処理後に27.6 Paa (0.004 psia)～4.8 Paa (0.0007 psia)の範囲まで下がる。

任意には、次に、後段の水素還元の前準備のために系を乾燥するため、水の流れを停止して不活性ガスと酸素の流れを約1時間継続する。その時の反応器出口での水の分圧は、好ましくは27.6 Paa (0.004 psia)未満、さらに好ましくは20.6 Paa (0.003 psia)未満、最も好ましくは10.3 Paa (0.0015 psia)未満である。この具体的態様では、酸素の流れを止めて不活性ガスを約1時間流し続けて、水素導入前に反応器の系から酸素をパージする。

別法として、ストリッピング又はソーキングは、水の分圧が実質的に零の実質的に乾燥した気体流で実施することもできる。

水素還元工程と同様に、これらのストリッピング工程（大気圧下で実施されるのが最も好ましい）はガスを単流法で使用して、使用したガスは反応容器の出口から排気もしくはパージする。一連の反応器列では、ガスは最下流の反応器からパージ又は排気される。別法として、この工程は448 kPaa (65 psia) 以下の圧力のリサイクルガスを用いて実施することもできる。

最終的水素還元（本発明の工程(d)）

この再生法の最終工程は、この時点でゼオライト中に塩素化物分子として分散している触媒金属を0価の金属状態まで凝集を起こさずに還元することである。好ましくは、実質的に酸素を含んでいない不活性ガスからなる気体流を酸素分圧が138 Paa (0.02 psia) 未満となるまで十分な時間通気して、水素添加時に爆発性の混合物が生じることのないようにする。次に、本発明による還元を、反応器への不活性ガスの流れに、例えば103 Paa (0.015 psia) 以上、好ましくは103 Paa (0.015 psia) ~ 101 kPaa (14.7 psia)、さらに好ましくは1.03 kPaa (0.15 psia) ~ 34.5 kPaa (5 psia)、最も好ましくは

6.9 kPaa (1 psia) ~ 20.7 kPaa (3 psia) の分圧の水素を導入することによって遂行する。不活性ガスはハロゲン化水素の処理ガス中への迅速な放出を促す。ただし、この工程の最後のほうでは、実質的に100%の水素からなる気体流を使用することもでき、不活性ガスを任意成分とすることができる。したがって、還元処理ガス（この工程では水素を含んだ不活性ガス）が触媒を通過して下流側に移動するにつれて、ハロゲン化水素（HClなど）の分圧が上昇する。最初（還元の最初の数分間）は、広濃度のハロゲン化水素が放出されて触媒層を迅速に移動する。このハロゲン化水素の波が過ぎたら、ハロゲン化水素の分圧を最低限に下げるのが望ましく、好ましくは138 Paa (0.02 psia) 未満にする。この工程は、反応器出口の終点HCl分圧が51.7 Paa (0.0075 psia) 未満になるまで続ける。HClと反応最前線の下流側にある未還元触媒との反応が再生触媒の活性を損なうことが判明した。したがって、還元はHClと未還元触媒の相互作用が最小限となるように実施する。このような望ましくない反応を

最小限に抑えるため、還元は好ましくはオキシ塩素化工程(b)の温度よりも低い温度、例えば300～400℃、好ましくは約345℃で実施する。また、還元も低圧、好ましくは実施可能な限り低い圧力（すなわち、大気圧付近）で実施し、水素添加速度は還元の間ハロゲン化水素分圧が終始最小限になるように調節する。触媒層を通る気体速度は、十分な気体接触のために、好ましくは15.2 cm/sec (0.5 FPS) 以上に保つ。十分に還元を仕上げるには1時間～数時間の還元時間が適しているが判明したが、6時間以内が好ましい。

従来の還元工程と同様に、この水素還元の段階（大気圧下で実施するのが最も好ましい）では不活性キャリアガスとしての窒素と共に水素を単流操作で使用して、最後尾の反応器の下流からパージする。別法として、この工程は、例えば48 kPaa (65 psia) 以下の圧力のリサイクル水素及び窒素を用いて実施することもできる。

オキシ塩素化後湿式ストリッピングの後の代替工程は、湿性窒素で触媒をパージし、次いで湿式水素還元を行うというものである。この場合、水が存在するが、反応器入口での水の分圧は、例えば20.7 kPaa (3 psia) 以下、好ましくは13.8 kPaa (2 psia) 以下、さらに好ましくは6.9 Paa (0.01 psia) ～

6.9 kPaa (1 psia)、最も好ましくは1.38 kPaa (0.2 psia) ～4.14 kPaa (0.6 psia) である。ただし、湿式還元の後で触媒を乾燥しておく必要があり、炭化水素原料の反応器への供給を開始する前に、水の分圧を例えば27.6 Paa (0.004 psia) 未満、好ましくは20.7 Paa (0.003 psia) 未満、さらに好ましくは10.3 Paa (0.0015 psia) 未満にしておく。

実施例

以下の実施例により本発明を例示する。

実施例 1

使用した触媒は、白金を0.64重量%含有し、アルミナバインダで造粒したゼオライトLの押出成形体であった。この触媒を改質条件下で運用した。改質作業を終えたとき、触媒には1重量%のコークが含まれていた。触媒を1.27 MPaa (18.5 psia) で以下の作業工程を用いて再生した。触媒を通る気体の線速度

は15.2 cm/sec (0.5 FPS) であり、不活性キャリアガスは窒素であった。

1. 1体積%の酸素 (分圧12.8 kPaa/1.85 psia) を用いた445℃で2時間のコーク燃焼工程(a1);
2. 3体積%の酸素 (分圧38.3 kPaa/5.55 psia) を用いた510℃で14時間のコーク燃焼工程(a2);
3. 600 vpmのHCl、0.66体積%の水蒸気及び0.88体積%の酸素を用いた510℃で3時間のオキシ塩素化工程(a2);
4. オキシ塩素化雰囲気中での4時間にわたる345℃までの冷却工程(b);
5. HCl分圧が447 Paa (0.0648 psia) となるまでの、0.66体積%の水蒸気及び0.84体積%の酸素を用いた3時間のストリッピング工程;
6. 0.84体積%の酸素を用いた1時間のストリッピング工程;
7. 窒素による1時間のパージ;
8. 0.2体積%水素を用いた2.5時間の還元工程、この際、HCl分圧を510 Paa (0.074 psia) から最初のHCl波が通った直後に76.5 Paa (0.0111 psia) の最終値に下げた。

この方法 (本発明の技術的範囲外) で再生した触媒は触媒Aと名付けた。同じ触媒の試料を、工程1～工程4と、それに続く工程5～工程8 (以下の通り修正) を用いて再生した。

5 a. HCl分圧が3.0 Paa (0.00044 psia) となるまでの、窒素中10体積%の酸素及び3体積%の水を1気圧345℃で用いた3時間のストリッピング工程(c);

6 a. 窒素中10体積%の酸素を1気圧345℃で用いた1時間のストリッピング工程;

7 a. 窒素による1気圧で1時間のパージ;

8 a. 10体積%水素を用いた1気圧で2.5時間の還元工程、この際、HCl分圧を75.8 Paa (0.011 psia) から最初のHCl波が通った直後に6.0 Paa (0.00088 psia) の最終値に下げた。

本発明のこの修正法で再生した触媒は触媒Bと名付けた。触媒Aと触媒Bを改

質条件で46時間運用して、それらのベンゼン収率及び選択性を測定することにより、それらの活性を比較した。試験条件は、510℃；8重量時間空間速度（WHSV）；738 kPaa（107 psia）；水素／油モル比4.25；40重量%のn-ヘキサン及び60重量%の3-メチルペンタンからなる供給原料。

触 媒	ベンゼン収率 (wt%)	ベンゼン選択性 (wt%)
A	26	64
B	34	69

この実施例は、オキシ塩素化後のストリッピング工程を高い（従来法）オキシ塩素化圧（1.27 MPaa）ではなく低圧（大気圧）で行って、工程(c)の流出ガス中のハロゲン化水素分圧を27.6 Paa（0.004 psia）未満、特に10.3 Paa（0.0015 psia）未満に下げられるようにすると、再生触媒の活性及び選択性が格段に高くなることを示している。

実施例 2

実施例 1 の触媒を、すべて大気圧で実施される再生操作に付した。反応器に流した気体の線速度は15.2 cm/sec（0.5 FPS）であり、不活性キャリアガスは窒素であった。

この触媒を250℃の窒素気流下で12時間乾燥した。窒素中2.6体積%の酸素により445℃で2時間（工程(a1)）、続いて20体積%の酸素により510℃で22時間（工程(a2)）、触媒をコーク燃焼した。酸素の流れを止め、窒素を30分間流し続けることにより、反応器から酸素をパージした。

この触媒に510℃で1時間水素を流すことによって、触媒を還元した（工程(a')）。反応器に窒素を30分間流して、反応器から水素をパージした。

0.3体積%のHCl、3.4体積%の水蒸気及び10体積%の酸素を含有する510℃の気体で6時間触媒中の白金を再分散した（工程(b)）。温度を345℃に下げた（工程(b')）。3.4体積%の水蒸気を含んだ345℃の空気触媒を1時間ストリッピングして、残留HClを3.0 Paa（0.00044 psia）の検出限界レベル未満とした（工程(c)）。窒素を用いて反応器から空気をパ

ージし、窒素中20体積%の水素を含有する気体流を用いてHCl分圧が3.0 Paa (0.00044 psia) となるまで345℃で1時間触媒を還元した(工程(d))。この再生触媒を触媒Cと名付けた。

上記コーク沈積触媒の試料3gを用いて、コーク燃焼(工程(a1)及び(a2))後に触媒を水素で還元(工程(a'))しなかったこと以外は、同じ実験を繰り返した。

オキシ塩素化前の水素還元を行わずに再生したこの触媒を触媒Dと名付けた。

各々本発明にしたがって再生した触媒C及び触媒Dの改質活性及びベンゼン選択性を実施例1に記載した方法で試験した。

触 媒	ベンゼン収率 (wt%)	ベンゼン選択性 (wt%)
C	33.7	68
D	25.5	64

コーク燃焼後、オキシ塩素化に先立って水素で還元した触媒Cの活性及び選択性は触媒Dの活性及び選択性よりも格段に高かった。

実施例3

この実施例では、コーク燃焼(工程(a))後に水素によるオキシ塩素化前の還元(工程(a'))を行い、かつオキシ塩素化後の低圧(大気圧)でのストリップング(工程(c))を1.20 MPaa (17.5 psia) のオキシ塩素化(工程(b))の圧力よりも低い圧力(大気圧)で行うことによって、活性及び選択性の回復が改善されることを示す。実施例1の失活触媒を以下の手順で再生した。

窒素中0.2体積%の酸素を用いて1.20 MPaa (17.5 psia) 及び450℃で10時間触媒をコーク燃焼した(工程(a1))。再生処理全体を通して、気体の線速度は15.2 cm/sec (0.5 FPS) に保った。510℃及び17.5 psiaでコーク燃焼を仕上げた(工程(a2))。白金を再分散するため、反応器に流す気体流に0.15体積%のHClを4.5時間にわたって追加して、触媒をオキシ塩素化した(工程(b))。しかる後に、HCl/酸素/窒素のオキシ塩素化混合ガスを流し続けながら、触媒を510℃から345℃に冷却した(b')。次に、窒素中

0.87体積%の酸素及び0.84体積%の水蒸気を含有する気体流を触媒に通して1.17MPaa (170 psia) 及び345℃でストリッピングした(c)。水蒸気の流れを止め、窒素気流中の酸素を1.17MPaa (170 psia) 及び345℃でさらに1時間流し続けることによって、ストリッピングを仕上げた。酸素の流れを止め、窒素を流し続けて反応器の系から酸素をパージした。次に、窒素中2体積%の水素を345℃及び1.17MPaa (170 psia) で触媒に2時間流すことによって、触媒を還元した。この再生触媒を触媒E (本発明に従わない) と名付けた。

同じ失活触媒を本発明の好ましい手法を用いて再生した。窒素中0.2体積%の酸素を用いて1.17MPaa (170 psia) 及び450℃で10時間(a1)、次いで3.5体積%の酸素を用いて16時間(a2)、触媒をコーク燃焼した。触媒に通す気体の線速度は再生処理全体を通して終始15.2 cm/secに保ち、不活性キャリアガスは窒素であった。酸素の流れを止めた後で窒素を流し続けることにより反応器の系から酸素をパージした後、窒素中50%の水素を510℃で1時間流して触媒を還元した(工程(a'))。水素の流れを止めた後で窒素を流し続けて反応器の系から水素をパージし、次いで510℃及び1.20MPaa (175 psia)

において0.89体積%の酸素及び0.87体積%の水蒸気で触媒を処理することによりオキシ塩素化のための触媒のプレコンディショニングを行った(a'')。白金を再分散するため、キャリアガス流に0.15体積%のHClを追加することにより触媒をオキシ塩素化した(工程(b))。次に、5体積%の酸素及び0.84体積%の水蒸気を含有する気体流を用いて1気圧345℃で8時間触媒をストリッピングして、HCl分圧を10.3 Paa (0.0015 psia) とした(c)。水蒸気の流れを止め、窒素中の乾燥酸素混合気体で2時間触媒を処理した。窒素を2時間流し続けて系から酸素をパージした。最後に、窒素中7体積%の水素を用いて、HCl分圧が7.6 Paa (0.0011 psia) となるまで345℃で6時間触媒を還元した(工程(d))。この再生触媒を触媒Fと名付けた。

実施例1記載の試験に付したとき、触媒Fはヘキサン流のベンゼンへの芳香族化に関して触媒Eよりも30%高い活性及び選択性を示した。

以上の実施例で実証した通り、本発明の方法は、改質プロセスに使用した後の触媒を、好ましくは、同等にコーク沈積した触媒を工程(c)及び工程(d)に規定するパラメーターを含まない従来法で再生したときの活性よりも25%以上高いベンゼン活性まで再生する方法である。本発明の方法は、改質反応に付されたことのない新品触媒の活性を高めるのにも有効であり、好ましくは、ベンゼンの重量%収率で評価したベンゼン活性が未処理の低活性触媒よりも1.5重量%以上大きくする。いずれの場合も、用いる活性試験は実施例1に記載した通りである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 93/08407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 B01J29/38 B01J38/44 C10G35/095

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 334 562 (EXXON) 27 September 1989 cited in the application see claims 1-34	1-22
A	EP,A,0 142 352 (EXXON) 22 May 1985 cited in the application see claims 1-30	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 1993

Date of mailing of the international search report

29.11.93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 qpo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

MICHIELS, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 93/08407

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0334562	27-09-89	US-A- 4914068 JP-A- 1315343	03-04-90 20-12-89
EP-A-0142352	22-05-85	AU-B- 570279 AU-A- 3528684 DE-A- 3485849 JP-A- 60168540 US-A- 4925819	10-03-88 16-05-85 03-09-92 02-09-85 15-05-90

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 7 C 15/04		9546-4H	
C 1 0 G 35/095		6958-4H	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	7419-4H	
(72)発明者	ファン、シュン・チョン		
	アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州		
	08807、ブリッジウォーター、バベン・ロード 855		
(72)発明者	モビッカー、ゲーリー・ブライス		
	アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州		
	07830、カリフォン、ノース・メイン・ストリート、ビー・オー・ボックス 427		
(72)発明者	カオ、ジャー・リン		
	アメリカ合衆国、テキサス州 77058、ヒューストン、クレイグハースト 16507		
(72)発明者	ウォルシュ、ジョン・フランシス		
	アメリカ合衆国、テキサス州 77005、ヒューストン、バーデュ 3225		
(72)発明者	クレム、ケニス・レイ		
	アメリカ合衆国、テキサス州 77346、ハンプル、バイン・グリーン・レーン 7407		

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成13年2月13日(2001. 2. 13)

【公表番号】特表平8-501019

【公表日】平成8年2月6日(1996. 2. 6)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-507506

【国際特許分類第7版】

B01J 29/62

29/90

38/44

C07C 5/387

5/41

15/04

C10G 35/095

// C07B 61/00 300

【F I】

B01J 29/62 M

29/90 M

38/44

C07C 5/387

5/41

15/04

C10G 35/095

C07B 61/00 300

手 続 申 請 書

平成12年8月31日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成6年特許第507508号

2 出願をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー

3 代理人

住 所 東京都千代田区水田町1丁目1番28号
新々水田町ビルディング8号

電話 3581-9371

氏 名 (7101) 弁護士 山崎 行 雄

同 所

氏 名 (7603) 弁護士 木 村 博

4 振込理由通知の日付

平成 年 月 日(発送日)

5 修正対象書類を

特許請求の範囲及び明細書

6 修正対象項目を

特許請求の範囲及び明細書

7 補正の内容

別紙のとおり。

1.請求の範囲を以下の通り訂正する。

「1.VIII族触媒金属及びゼオライトを含有する炭素質又は炭質改質触媒を再生する方法であって、

(a)触媒を、酸化条件下で、不活性ガス及び酸素を含有する気体流と接触させることにより、触媒からコークを燃脱除去させ、触媒を実質的に脱コークする工程、

(b)前記の炭素質に脱コークされた触媒を450℃乃至550℃の温度を含むオキシハロゲン化条件下で、不活性ガス、酸素、水及びハロゲン源を含有する気体流と接触させることにより、前記触媒の全質をハロゲン化し、触媒金属をハロゲン錯化し、分離する工程、

(c)前記のハロゲン化触媒を、300℃乃至400℃の温度、690kPa a (100psia)未満の全圧においてハロゲン除去条件下で、前述との接触後の気体流中のハロゲン化水素の分圧が20.7Pa a (0.003Psi a)より低くなるまで、不活性ガス及び酸素を含む気体流と接触させることによりハロゲン錯化金属から少なくともいくらかのハロゲンを除去する工程、

(d)690kPa a (100psia)未満の全圧において還元条件下で、工程(c)からのハロゲン化触媒を、水素を含む気体流と、気体流と触媒との接触後の気体流におけるハロゲン化水素の分圧が51.7Pa a (0.0075Psi a)より低くなるまで、接触させることにより触媒におけるハロゲン錯化金属の少なくともいくらかを金属状態に還元する工程

を含む方法。

2.工程(a)を400乃至550℃の温度及び/又は部分真空中から2.07MPa a (300psia)までの圧力及び/又は69kPa a (10psia)以下の酸素分圧において行う、請求項1に記載の方法。

3.工程(a)において、触媒と接触後の気体流が69Pa a (0.01psia)より低い二酸化炭素分圧を有するまで接触を続ける、請求項1又は請求項2に記載の方法。

4.工程(a)における気体流が付加的に水及び/又はハロゲン源を含有する、請求項1乃至3のいずれか1請求項に記載の方法。

5.工程(a)を第1段階(a1)及び第2段階(a2)で行ない、(1)段階(a1)が段階(a2)よりも低い温度で行われ、及び/又は(11)段階(a1)の気体流は段階(a2)の触媒温度よりも低い酸素濃度を行す、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載の方法。

6.工程(b)を69kPa a (10psia)以下の酸素分圧及び/又は20.7kPa a (3psia)以下の水分圧及び/又は、触媒との接触後の136Pa a (0.02psia)以上のハロゲン源分圧及び/又は2.07MPa a (300psia)以下の全圧において行う、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の方法。

7.工程(b)において、実質的に脱コークされた触媒との接触後の気体流が69Pa a (0.01psia)より大きいハロゲン分圧を有するまで触媒を触れる、請求項1乃至6のいずれか1請求項に記載の方法。

8.工程(c)を第1真空から148kPa a (66psia)までの全圧において行う、請求項1乃至7のいずれか1請求項に記載の方法。

9.工程(c)において、ハロゲン化水素分圧が10.3Pa a (0.0015psia)未満、好ましくは4.8Pa a (0.0007psia)より低くなるまで接触を続ける、請求項1乃至8のいずれか1請求項に記載の方法。

10.工程(c)における気体流が付加的に水を含有し、及び/又は工程(c)を31kPa a (4.5psia)以下の酸素分圧で行う、請求項1乃至9のいずれか1請求項に記載の方法。

11.工程(d)を300乃至400℃の温度及び/又は103Pa a (0.015psia)より大きな水素分圧及び/又は気体流における水の付加的な存在で行う、請求項1乃至10のいずれか1請求項に記載の方法。

12.工程(d)を448kPa a (65psia)以下、好ましくは部分真空中から448kPa a (65psia)までの全圧において行う、請求項1乃至11のいずれか1請求項に記載の方法。

13.工程(a)及び/又は工程(b)において、触媒と接触後の気体流の少な

くとも一部をそれぞれの工程に再循環させ、及び/又は工程(c)及び/又は工程(d)において、触媒と触媒後の気体流をそれぞれの工程に再循環させない、請求項1乃至12のいずれかに記載の方法。

14.工程(a)と工程(b)の間に、実質的に脱コークされた触媒を、還元条件下で、触媒の金属成分を金属状態に還元するのに有効な時間、不活性ガス及び水素を含有する気体流と接触させることからなる中間還元工程(a')を行う、請求項1乃至13のいずれかに記載の方法。

15.工程(a')を103Pa a (0.015psia)より大きな酸素分圧、及び/又は300乃至550℃の温度及び/又は2.07MPa a (300psia)以下の全圧において及び/又は気体流における付加的水の存在下で行う、請求項14に記載の方法。

16.工程(a)と工程(b)の間に、触媒を水で飽和させ、実質的に水で飽和された触媒を生成するための条件及び時間で、触媒を、不活性ガス、酸素及び水を含む気体流と接触させることからなる触媒コンデンスロニング工程(a'')を行う、請求項1乃至15のいずれかに記載の方法。

17.実質的に飽和された触媒が工程(a'')の気体流と平衡状態にある水分を有する、請求項16に記載の方法。

18.工程(a'')を300乃至640℃の温度及び/又は20.7kPa a (3psia)以下の水分圧及び/又は69kPa a (10psia)以下の酸素分圧及び/又は2.07MPa a (300psia)以下の全圧において行う、請求項16又は請求項17に記載の方法。

19.工程(b)と工程(c)の間に、工程(b)のオキシハロゲン化触媒を、不活性ガス及び/又は酸素及び/又は水及び/又はハロゲン源を含有する、300乃至400℃に触媒の温度を低下させるのに有効な温度における気体流、好ましくは工程(b)の気体流と接触させることからなる冷却工程(b')を行う、請求項1乃至18のいずれかに記載の方法。

20.改質触媒が、任意に交換性カチオンとしてカリウム又はバリウムを含有するL型ゼオライトを含み、及び/又はVIII族触媒金属が白金を含み、及び/又はVIII族触媒金属が触媒の0.05乃至6重量%として

存在し、任意にバイндаを含み、請求項1乃至19のいずれか1項の項に記載の方法。」

2. 第1項、3頁5行「ハロゲンを除く」を「ハロゲンを除去(酸素を除去)」に訂正する。

3. 同、3頁下から8行「例4194068号」を「例4194069号」に訂正する。

4. 同、3頁下から8行「成州特許」を「成州特許出願公開」に訂正する。

5. 同、3頁下から8行「成州特許」を「成州特許(PR-A)」に訂正する。

6. 同、9頁8行「400~500℃」を「400~550℃」に訂正する。

7. 同、11頁2行「69kPa」を「69Pa」に訂正する。

8. 同、11頁6行「276Pa」を「27.6Pa」に訂正する。

9. 同、12頁18行「(2psia)」を「(3psia)」に訂正する。

10. 同、13頁下から9行「予備」を削除する。

11. 同、14頁下から4行「29.7kPa」を「20.7kPa」に訂正する。

12. 同、15頁14行「気体流」を「(b)からの気体流」に訂正する。

13. 同、18頁7行「本温度」を「温度」に訂正する。

14. 同、18頁15乃至16行「漏れも」を「漏れは」に訂正する。

15. 同、18頁19行「時間」を「7時間」に訂正する。

16. 同、19頁19行「600vpm」を「600vppm」に訂正する。

17. 同、19頁19行「0.88」を「0.84」に訂正する。

18. 同、19頁20行「(a2)」を「(b)」に訂正する。

19. 同、19頁末行「510Pa (0.074psia) から最初のHCl波が通った直後に」を「最初のHCl波が通った直後の510Pa (0.074psia) から」に訂正する。

20. 「75.8Pa (0.011psia) から最初のHCl波が通った直後に」を「最初のHCl波が通った直後の75.8Pa (0.011psia) から」に訂正する。

21. 同、21頁15行「3.0Pa (0.00044psia)」を「3.0Pa (0.00044psia)未満」に訂正する。

22. 同、22頁下から6行「酸素を用いて」を「酸素を用いて310℃において」に訂正する。